



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

CONVERSIÓN DE CELULOSA A DERIVADOS DE ÁCIDO LÁCTICO CON Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR

**CONVERSION FROM CELLULOSE TO METHIL
LACTATE DERIVATIVES WITH Sn-MCM-41 AS A
CATALYZER**

David Gil Trasobares

Director: Óscar de la Iglesia Pedraza

Ponente: Joaquín Coronas Ceresuela

Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza

2017



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. David Gil Trasobares,

con nº de DNI 73018719K en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado _____, (Título del Trabajo)

Conversión de celulosa a derivados de ácido láctico con Sn-MCM-41 como
catalizador.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 3 de Febrero de 2017

Fdo: 

Dedicatoria

Agradecimientos:

*A los doctores Carlos Téllez, Joaquín Coronas
y especialmente Óscar de la Iglesia por su ayuda
en todo momento.*

*A los trabajadores del CREG por siempre estar
dispuestos a echarme una mano.*

*Y por supuesto a mi familia y amigos por estar
siempre apoyándome.*

*Agradecer también la financiación
económica recibida mediante el proyecto
MAT2013-40556-R del Ministerio de Economía
y Competitividad. El uso del Servicio General
de Apoyo a la Investigación-SAI (Universidad
de Zaragoza) y el uso de las instalaciones del
Laboratorio de Microscopías Avanzadas en el
Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA).*

RESUMEN

Hoy en día hay un gran interés, tanto en el mundo científico como en el empresarial, para el desarrollo de la llamada “ciencia verde” debido tanto a factores medioambientales (reducción de emisiones de CO₂) como geopolíticos (inestabilidad en los principales productores mundiales de combustibles fósiles).

Aunque en los últimos años se ha multiplicado la disponibilidad de hidrocarburos debido a la expansión del *fracking* en países como EE.UU. o Canadá, esta técnica es muy polémica debido a sus efectos sobre el medio ambiente y la salud humana; por lo que es necesario disponer de alternativas menos dañinas para el medio ambiente con el fin de reducir nuestra dependencia de combustibles fósiles de terceros países.

A principios del siglo XX, el uso de materiales naturales para procesos industriales era habitual. Por ejemplo, muchos materiales de uso industrial como por ejemplo tintes, fibras y disolventes estaban hechos a partir de materia vegetal como plantas y árboles. Sin embargo, el descubrimiento de fuentes de hidrocarburos baratas y abundantes provocó que nuestra sociedad se volviera cada vez mas dependiente de los combustibles fósiles, abandonando en su mayor parte los procesos basados en la materia vegetal por ser más costosos económicamente.

Recientemente están surgiendo nuevos usos para la biomateria, principalmente como combustible pero también para la obtención de productos químicos. La transformación catalítica de azúcares es una de las posibles vías para el aprovechamiento de la biomateria para la producción de productos de valor añadido.

Este Trabajo Fin de Grado se centra en la obtención de lactato de metilo mediante la conversión catalítica de celulosa.

Este trabajo abarca tanto la síntesis del catalizador utilizado en la producción de lactato de metilo, el Sn-MCM-41, como su caracterización mediante las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico (TGA), determinación de la superficie específica del catalizador por el método BET mediante medidas de adsorción-desorción de nitrógeno y difracción de rayos X (XRD).

Posteriormente se describen los distintos experimentos realizados, analizando la influencia de las condiciones de operación. Los productos de la reacción se han analizado mediante cromatografía de gases y espectroscopía ultravioleta.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Contexto	1
1.2	Sn-MCM-41	1
1.3	Celulosa	3
1.4	Acido láctico	4
1.5	Objetivos	8
2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	8
2.1	Síntesis del catalizador Sn-MCM-41	8
	Caracterización del catalizador	9
2.1.1	Adsorción-desorción de nitrógeno	9
2.1.2	Análisis termogravimétrico (TGA)	9
2.1.3	Difracción de rayos X (XRD)	9
2.1.4	Fluorescencia de rayos X (XRF)	10
2.2	Ensayos de reacción	10
3	RESULTADOS	13
3.1	Caracterización del Sn-MCM-41	13
3.1.1	Adsorción-desorción de nitrógeno.	13
3.1.2	Difracción de rayos X (XRD)	13
3.1.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	14
3.1.4	Fluorescencia de rayos X (XRF)	15
3.2	Ensayos catalíticos	15
4	CONCLUSIONES	19
5	BIBLIOGRAFÍA	20
6	ANEXO I. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS Y CALIBRADO	23
6.1	Calibrado	23
6.1.1	Lactato de metilo	24
6.1.2	PADA	25
6.1.3	TMP	26
6.2	Análisis por espectroscopia ultravioleta-visible	26
6.3	Reacciones realizadas	27
7	ANEXO II. CONDICIONES EN EL INTERIOR DEL AUTOCLAVE	28

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS M41S: A) MCM-41, B) MCM-48 Y C) MCM-50.	1
FIGURA 2. POSIBLES MECANISMOS PARA LA FORMACIÓN DE SN-MCM-41.	2
FIGURA 3. REPRESENTACIÓN DE DOS MONÓMEROS QUE FORMAN LA MACROMOLÉCULA DE CELULOSA.	3
FIGURA 4. REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DE LA CELULOSA.	4
FIGURA 5. REACCIÓN DE ALCOHÓLISIS DE LA CELULOSA.	4
FIGURA 6. TRANSFORMACIÓN DE AZÚCARES DESDE RECURSOS BIORRENOVABLES HASTA COMPUESTOS DE INTERÉS ^[1] .	5
FIGURA 7. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE UNA MOLÉCULA DE ÁCIDO LÁCTICO.	5
FIGURA 8. REPRESENTACIÓN DE LOS ENANTIÓMEROS DEL ÁCIDO LÁCTICO.	6
FIGURA 9. A) ESQUEMA DE UN AUTOCLAVE. B) FOTOGRAFÍA DE LAS PARTES DE UN AUTOCLAVE.	10
FIGURA 10. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DEL CATALIZADOR SN-MCM-41	13
FIGURA 11. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE UNA MUESTRA DE SN-MCM-41.	14
FIGURA 12. TGA DE LAS DOS MUESTRAS.	14
FIGURA 13. RENDIMIENTO A LACTATO DE METILO FRENTE A LA TEMPERATURA.	17
FIGURA 14. RENDIMIENTO A LACTATO DE METILO FRENTE AL TIEMPO DE REACCIÓN.	17
FIGURA 15. CURVAS DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS DEL SÓLIDO TRAS LA REACCIÓN.	18
FIGURA 16. RECTA DE CALIBRADO DE LACTÁTO DE METILO.	25
FIGURA 17. RECTA DE CALIBRADO DEL PADA.	25
FIGURA 18. RECTA DE CALIBRADO DEL PADA.	26

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. CONDICIONES DENTRO DE UN AUTOCLAVE.	12
TABLA 2. RESULTADOS XRF	15
TABLA 3. ENSAYOS CATALÍTICOS REALIZADOS, CONDICIONES Y RESULTADOS.	16
TABLA 4. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA MADRE.	23
TABLA 5. PREPARACIÓN DE CADA MUESTRA A CALIBRAR.	23
TABLA 6. REACCIONES REALIZADAS.	28
TABLA 7. CALIBRADO ML.	24
TABLA 8. CALIBRADO PADA	25
TABLA 9. CALIBRADO TMP	26

1 Introducción

1.1 Contexto

Este trabajo se encuentra dentro de la línea de investigación sobre la obtención catalítica de derivados de ácido láctico que se viene desarrollando dentro del grupo “Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores” (CREG) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA).

En los trabajos previos desarrollados dentro del citado grupo de investigación se han utilizado como materia prima azúcares como glucosa ^[1] y sacarosa ^[2].

En la bibliografía existen muchos trabajos relacionados con la conversión catalítica de azúcares a lactato de metilo, usando principalmente zeolitas como catalizador, sin embargo en estos trabajos emplean azúcares como glucosa, fructosa y sacarosa ^[1, 2, 6, 7]. Este trabajo, por su parte, se va a centrar en la obtención de lactato de metilo a partir de celulosa.

Para el uso de materias primas como la glucosa, la fructosa o la sacarosa se requiere la obtención previa del azúcar en cuestión, para lo que se necesitan grandes extensiones de terreno de cultivo. Sin embargo, el uso de celulosa como materia prima permitiría aprovechar materia vegetal de diversos orígenes, lo que supondría menor coste y menor impacto medioambiental.

1.2 Sn-MCM-41

En este trabajo se ha utilizado como catalizador el Sn-MCM-41. En el cual se encuentra el estaño dispersado sobre el material mesoporoso MCM-41, que únicamente como soporte.

El MCM-41 pertenece a la familia de materiales silíceos M41S. Este tipo de sólidos presenta una estructura ordenada de poros en el rango del mesoporo^[3] (entre 2 y 10 nm) que puede ser hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o lamelar (MCM-50), tal como se puede observar en la Figura 1.

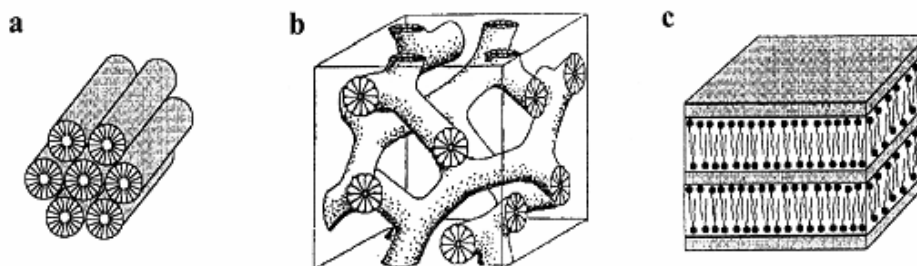


Figura 1. Estructura de los materiales mesoporosos M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50.

Es importante resaltar que las paredes de estos materiales están formadas por sílice amorfa mientras que el orden reside en la distribución de los poros.

El estaño es un metal catalíticamente activo para la transformación de azúcares en distintos productos puesto que se comporta como un ácido de Lewis ^[12]. En este caso, además de la transformación de la glucosa a lactato de metilo, la acidez de Lewis favorece la hidrólisis de las cadenas de celulosa ^[5, 6, 12].

Con la adición del estaño al MCM-41 se pretende introducir centros activos con acidez de Lewis sin reducir de forma apreciable ni la superficie específica del catalizador ni el diámetro de poro ^[11].

Se ha reportado el uso de estaño en forma de alguna sal disuelta ^[4] en el medio de reacción (catálisis homogénea), sin embargo, dispersando el catalizador en un sólido (catálisis heterogénea) se facilita la recuperación del catalizador y su posterior reutilización. Entre los catalizadores utilizados destaca la zeolita Sn-beta ^[8], aunque la síntesis de Sn-MCM-41 es más sencilla, por lo que ha sido utilizado previamente en varios trabajos ^[1, 8, 9].

En la Figura 2 se encuentran dos posibles caminos que representan el proceso de formación del Sn-MCM-41.

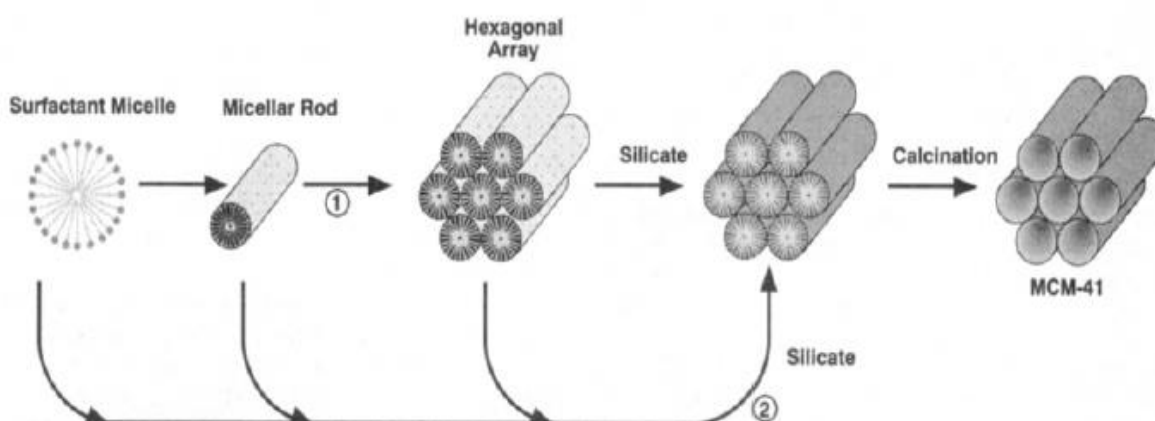


Figura 2. Posibles mecanismos para la formación de Sn-MCM-41. ^[34]

En el camino 1 la estructura se forma sobre un cristal líquido preexistente en la disolución formado a partir de la organización de las moléculas de un surfactante, mientras que en el camino 2 las estructuras ordenadas se producen debido a la interacción entre la sílice y las moléculas de surfactante.

El camino 2 parece ser el más probable ya que la cantidad de surfactante necesaria para que la síntesis transcurriera por el camino 1 es mucho mayor que la requerida para la síntesis.

1.3 Celulosa

La celulosa es un polisacárido formado por una cadena lineal de cientos o miles de moléculas de β -glucosa. Su fórmula química es: $(C_6H_{10}O_5)_n$. La celulosa es un componente fundamental en la pared celular de las plantas verdes y muchas algas.

Los grupos funcionales activos presentes en la celulosa hacen posible convertir estos carbohidratos a biocombustibles o moléculas de uso industrial. Sin embargo la presencia de muchos grupos activos en la misma molécula puede provocar problemas en la conversión selectiva de estos carbohidratos a los productos deseados. Esto es provocado por la posible aparición de reacciones paralelas en los diferentes grupos activos de la molécula.

Como se puede observar en la Figura 3, la celulosa es un polímero formado por una larga cadena de unidades de β -glucosa. Cada unidad de glucosa está formada por un anillo de seis átomos de carbono que se denomina anillo piranoso. El enlace entre estos anillos se produce entre por medio de un átomo de oxígeno situado entre el C-1 de un anillo y el C-4 del siguiente.

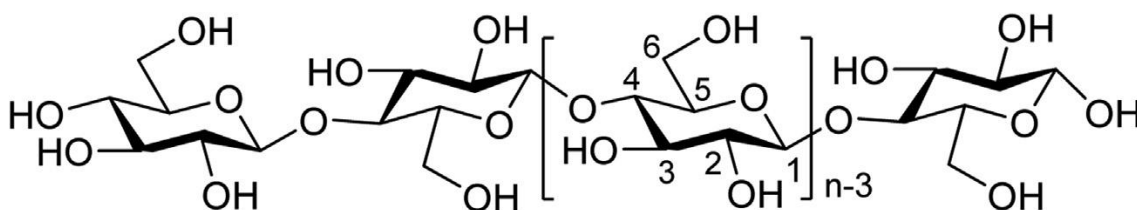


Figura 3. Representación de dos monómeros que forman la macromolécula de celulosa ^[5].

Las macromoléculas de celulosa se unen unas a otras mediante enlaces de hidrógeno, que se forman por la presencia de grupos OH. Esto hace que presente fuerzas intermoleculares muy fuertes, lo que se traduce en una gran resistencia mecánica y provoca que la celulosa sea insoluble tanto en agua como en otros disolventes usuales, que son incapaces de romper esas fuerzas intermoleculares y separar las cadenas de celulosa.

Habitualmente se busca romper esas fuerzas intermoleculares mediante la hidrólisis ^[5], que consiste en romper la unión de los anillos piranosos haciendo que el oxígeno situado entre los carbonos C-1 y C-4 de cada anillo reaccione para convertirse en un grupo hidroxilo, tal como aparece representado en la Figura 4.

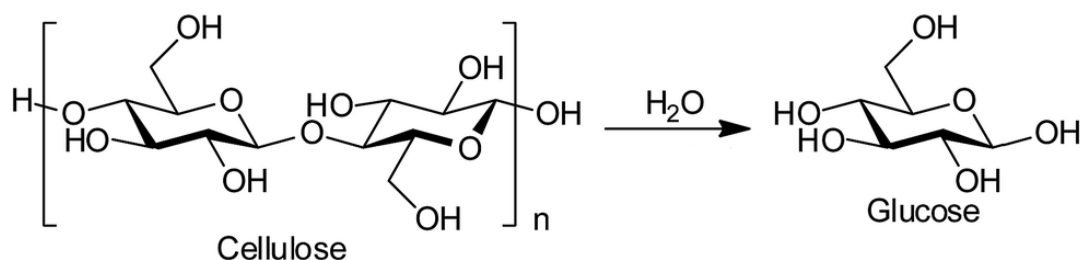


Figura 4. Reacción de hidrólisis de la celulosa.

Sin embargo, como en los trabajos de conversión catalítica de azúcares llevados a cabo anteriormente en el grupo de investigación se había utilizado metanol como disolvente, en este TFG se ha usado también el mismo disolvente, por lo que las cadenas de celulosa se separan mediante una alcoholólisis. Se usa el metanol porque de esta forma se obtiene lactato de metilo, que es un producto intermedio en la obtención de ácido láctico. El lactato de metilo obtenido se separa de los demás productos obtenidos y se convierte de nuevo en ácido láctico. Este proceso es similar a la hidrólisis descrita anteriormente pero empleando un alcohol para llevar a cabo el proceso. Este proceso aparece representado en la Figura 5.

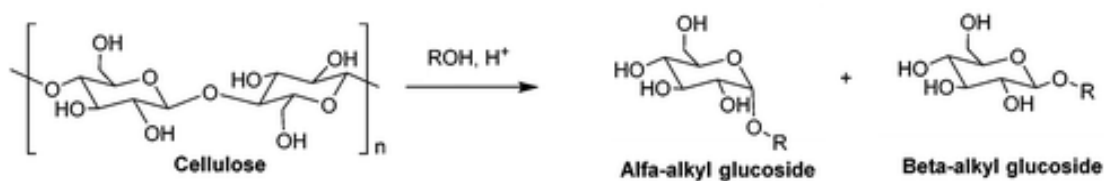


Figura 5. Reacción de alcoholólisis de la celulosa.

1.4 Ácido láctico

Actualmente esta creciendo en el mundo la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles, especialmente el petróleo, para disminuir la emisión de contaminantes a la atmósfera y porque son recursos limitados que eventualmente se agotarán o dejarán de ser económicamente rentables. Debido a estas razones están cobrando fuerza los procesos de la denominada biorrefinería, cuyo objetivo principal es sustituir estos combustibles fósiles por biomasa para la generación tanto de calor como de electricidad, así como la obtención de productos de interés para la industria. En la Figura 6 se muestran los caminos que llevan a varios productos químicos de interés a partir de materia vegetal.

CONVERSIÓN DE CELULOSA A DERIVADOS DE ÁCIDO LÁCTICO CON Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR

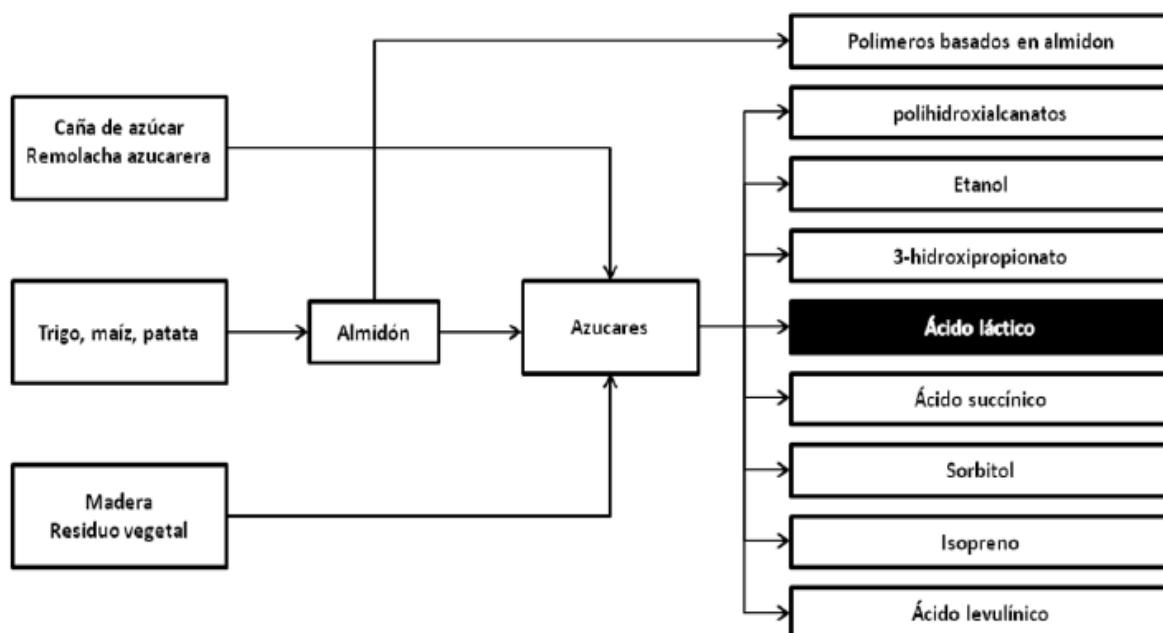


Figura 6. Transformación de azúcares desde recursos biorrenovables hasta compuestos de interés ^[1].

El ácido láctico a temperatura ambiente es un líquido incoloro, miscible en disolventes como agua y alcohol e insoluble en cloroformo, es un compuesto químico presente en muchos seres vivos, siendo fundamental en procesos bioquímicos como la fermentación láctica.

Es un ácido carboxílico con un grupo hidroxilo en el carbono adyacente al grupo carboxilo, por lo que es un ácido α -hidroxílico cuya fórmula simplificada es $C_3H_6O_3$, tal y como aparece representado en la Figura 7.

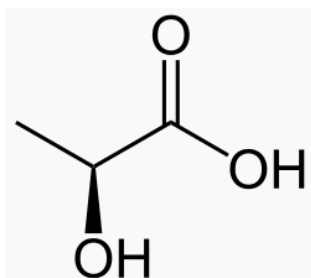


Figura 7. Representación gráfica de una molécula de ácido láctico.

Es una molécula que presenta quiralidad, ya que se posee dos enantiómeros: L-ácido láctico y D-ácido láctico (ver Figura 8), que presentan distinto comportamiento frente a una fuente de luz polarizada ^[13].

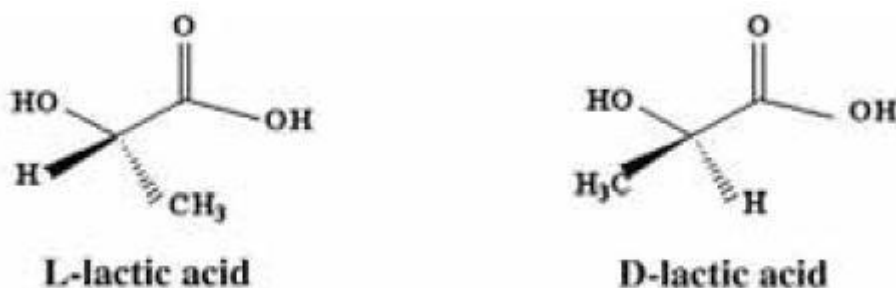


Figura 8. Representación de los enantiómeros del ácido láctico ^[13].

A pesar de que el proceso para la producción de ácido láctico es conocido desde hace más de un siglo, todavía se lleva a cabo una investigación muy intensa en este campo de la biorrefinería. Las principales razones de esto son que se han encontrado a lo largo del tiempo nuevas aplicaciones para este producto y que su coste de producción limita su empleo a escala industrial ^[14]. A día de hoy las aplicaciones más comunes son:

- Industria alimentaria: se usa como acidulante y conservante, además de cómo alimento infantil.
- Industria química: se utiliza como disolvente y agente controlador de pH. Además de emplearse en la producción de pinturas y resinas, también puede ser utilizado como disolvente biodegradable.
- Industria textil: empleado en el curtido de pieles y como mordiente para tintes.
- Industria de plásticos: es la materia prima para la producción del ácido poliláctico (PLA) ^[13,15-19], un polímero biodegradable resistente a la humedad y la grasa empleado en las industrias textil, médica y farmacéutica. Este polímero se obtiene mediante condensación directa del ácido láctico. Se considera ésta la principal aplicación del ácido láctico y la causa por la cual ha aumentado considerablemente su demanda.

En el mundo, la producción total de ácido láctico en el año 2012 fue de 259.000 toneladas, concentrándose aproximadamente el 60 % de la producción en tres países: Estados Unidos, Japón y Brasil. En lo que respecta a Europa, los mayores productores son Holanda, España e Inglaterra ^[20]. A pesar de que es posible obtener el ácido láctico a partir de productos derivados de la petroquímica como el acetaldehído ^[21], la mayor parte de la producción de ácido láctico (en torno al 90 %), se obtiene a partir de procesos de fermentación microbiana de azúcares ^[22].

Pero tal y como se ha indicado anteriormente, el coste de producción del ácido láctico es elevado y eso dificulta la producción a gran escala de este producto. Esto se debe a que los procesos biológicos de producción presentan bajas velocidades de reacción. Esto provoca que para conseguir una alta producción de producto se necesiten reactores de gran tamaño y largos tiempos de reacción. Además, el flujo que sale del reactor presenta una baja concentración de producto por lo que es necesario el empleo de equipos de separación, los cuales tienen un alto consumo de energía, lo que contribuye a aumentar aun más el coste. A parte de todos estos inconvenientes los

CONVERSIÓN DE CELULOSA A DERIVADOS DE ÁCIDO LÁCTICO CON Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR

procesos de tipo biológico son muy sensibles a posibles variaciones de pH y temperatura^[23] por lo que es necesario un equipo muy preciso para controlar la reacción.

Como alternativa al proceso biológico varios autores^[24-26] han propuesto el empleo de un proceso basado en la catálisis homogénea para la transformación de azúcares. Los catalizadores empleados en estos trabajos son: NaOH^[24], H₂SO₄^[25] y ZnSO₄^[26]. Sin embargo estos catalizadores son corrosivos y tóxicos, además de ser difíciles de recuperar ya que toda la reacción tiene lugar en la misma fase. Además las condiciones de trabajo son extremas.

Debido a los problemas que presentan tanto la fermentación microbiana como la catálisis homogénea, en los últimos años la investigación sobre catálisis heterogénea ha atraído la atención de muchos investigadores^[27].

En el trabajo de Hayasi y cols.^[28] utilizaban compuestos de estaño como el SnCl₄ y el SnCl₂, que actúan como ácidos de Lewis, como catalizadores de la reacción partiendo de triosas y llevando a cabo la reacción en medio alcohólico. De esta forma se obtenían rendimientos de casi el 90 %. Algunos años después, Taarning y cols.^[29] obtuvieron lactato de metilo mediante la isomerización de triosas empleando zeolitas del tipo Sn-Beta con aluminio, titanio y zirconio.

En el año 2010, West y cols.^[30] reportaron la producción de ácido láctico empleando zeolita H-USY en un medio acuoso partiendo de triosas, obteniendo un rendimiento cercano al 70 %. Asimismo, con un medio alcohólico llegaron a un rendimiento a lactato de metilo del 97 %.

Posteriormente se empleó el material mesoporoso Sn-MCM-41 y triosas en medio alcohólico por parte de Li y cols.^[31], alcanzándose un rendimiento del 98%, similar al obtenido en trabajos anteriores.

En el año 2012, Osmundsen y cols.^[32] continuaron estudiando la selectividad y actividad del Sn-MCM-41, además de la de otros catalizadores de estaño como el Sn-BEA, Sn-SBA-15 y Sn-MFI, en reacciones con triosas en medio alcohólico consiguiéndose muy altos rendimientos a lactato de metilo. Resultados similares fueron reportados por Lew y cols.^[33].

En este TFG se busca obtener lactato de metilo empleando como catalizador el material mesoporoso Sn-MCM-41 en un medio alcohólico. La novedad es que en vez de emplear triosas o glucosa se emplea celulosa^[5] como en el trabajo de Lei Hu y cols. pero en ese trabajo se emplea la alcohólisis en vez de la hidrólisis.

1.5 Objetivos

El principal objetivo de este TFG es llevar a cabo la conversión catalítica de celulosa a lactato de metilo, empleando como catalizador el Sn-MCM-41. Para ello se deben cumplir dos objetivos concretos:

- 1- Síntesis y caracterización del catalizador Sn-MCM-41.
- 2- Optimización de las condiciones de operación para los ensayos de conversión catalítica de celulosa para la obtención de lactato de metilo.

2 Procedimiento experimental

2.1 Síntesis del catalizador Sn-MCM-41

Para realizar la síntesis del catalizador Sn-MCM-41 se ha seguido el método desarrollado por Murillo y cols.^[1].

Los reactivos empleados para su síntesis son:

-Agua desionizada. El agua desionizada es el medio en el cual tiene lugar la reacción química necesaria para formar el catalizador.

- Tetraetilortosilicato (TEOS). Su función es aportar la sílice necesaria para el catalizador.

-Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABr). Este compuesto actúa como agente surfactante, permitiendo la ordenación de la sílice a su alrededor.

-Cloruro de estaño (II) (SnCl_2). Aporta el estaño requerido para la formación del catalizador.

-Hidróxido de sodio (NaOH). No forma parte del catalizador, pero se emplea para aumentar el pH del medio en el que transcurre la reacción.

El primer paso de la síntesis consiste en disolver 1,015 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABr) (98 %, Sigma-Aldrich) en 45 mL de agua desionizada. A continuación se añaden 0,417 g de hidróxido de sodio (98 %, Sigma-Aldrich) y 0,05 g de cloruro de estaño (II) (98 %, Sigma-Aldrich). Finalmente se añaden 3,41 g de tetraetilortosilicato (TEOS) (98 %, Sigma-Aldrich).

Esta mezcla da lugar a un gel cuya composición molar es: 6 SiO_2 : 1 CTABr: 900 H_2O : 4 NaOH: 0,08 SnCl_2 . Este gel es calentado a 80 °C y mantenido a reflujo durante ocho horas. Posteriormente se filtra a vacío para recuperar el producto sólido, el cual es lavado con agua desionizada para eliminar la máxima cantidad posible del surfactante que haya quedado en el exterior del sólido y se deja secar durante la noche a 70 °C. Con el fin de eliminar el surfactante que ha quedado en el interior de los poros, el sólido obtenido se calcina a 650 °C durante 8 horas en aire.

Caracterización del catalizador

A continuación se describen las distintas técnicas empleadas para la caracterización del catalizador obtenido en el apartado anterior.

2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno

Las medidas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron realizadas a -196 °C empleando un equipo TriStar 3000 de Micrometrics Instrument Corp. Las muestras analizadas fueron desgasificadas previamente a 200 °C durante 8 horas a vacío, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Las medidas de adsorción-desorción de nitrógeno se utilizan para determinar la isoterma de adsorción-desorción, posteriormente se obtiene la superficie específica del catalizador mediante el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

2.1.2 Analisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que consiste en registrar de forma continua la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura.

Estas medidas se han llevado a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e. La muestra a analizar se deposita en un crisol de alúmina de 70 µL y se calienta con una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar los 850 °C.

Esta técnica también se emplea para conocer la conversión de celulosa.

2.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica empleada para determinar la estructura cristalina de un sólido. Su fundamento se basa en que los rayos X incidentes sobre una estructura ordenada de átomos se difractan en direcciones específicas y midiendo los ángulos e intensidades de estos rayos difractados se puede formar una imagen de la densidad de átomos en el cristal.

Esta técnica se ha utilizado para conocer la estructura inicial del catalizador y su estabilidad después de los ensayos catalíticos. El análisis se realizó con un difractómetro Siemens D50000 con ánodo de cobre y un monocromador de grafito, con el cual se ajustó la radiación de Cu-K α_1 (λ = 1,5418 Å) a 2 θ en un rango de 1-10°, con un paso de 0,01°. Se emplea un equipo de ángulo bajo porque el orden del MCM-41 reside en el espaciado de los canales, que están formados por material amorfo.

2.1.4 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X es una técnica empleada para conocer la composición química de un determinado material. Consiste en la emisión de rayos X secundarios por una material que ha sido excitado previamente mediante un bombardeo con rayos X o gamma de alta energía.

En este caso el objetivo del análisis es medir la relación molar entre el estaño y el silicio del catalizador. Dicho análisis se llevó a cabo en un espectrómetro secuencial Thermo Electron ARL ADAVATXP X-ray fluorescente (XRF) equipado con un tubo de rayos X de ventana de berilio con un ánodo de rodio.

Los datos obtenidos son el número de átomos de silicio y de estaño, lo que permite calcular el porcentaje en peso de silicio y de estaño en la muestra.

2.2 Ensayos de reacción

La conversión de celulosa a lactato de metilo se llevó a cabo en un autoclave de teflón de 40 mL en un horno rotatorio para mantener una mezcla homogénea durante todo el proceso. En la Figura 9 se muestra un esquema del autoclave, que funciona como un reactor discontinuo.

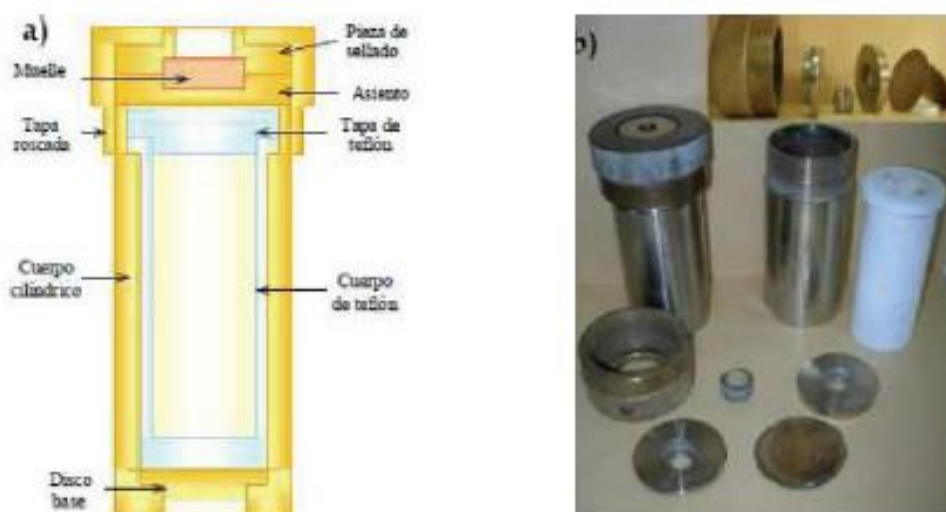


Figura 9. a) Esquema de un autoclave. b) Fotografía de las partes de un autoclave.

Para estos ensayos en el autoclave se introducen 0,202 g de celulosa (99 % Aldrich, polvo microcristalino 20 μ m), 8 g de metanol (HPLC, Scharlau), 30 mg de naftaleno (99 % Sigma-Aldrich), el cual se empleó como patrón interno, y 0,162 g de catalizador Sn-MCM-41.

Tras finalizar el tiempo de reacción, la mezcla resultante fue sometida a una centrifugación para separar la fase sólida de la líquida. En la fase sólida se encuentran tanto el catalizador como la celulosa que no ha reaccionado y una cierta cantidad de productos de reacción que han quedado adsorbidos en el

CONVERSIÓN DE CELULOSA A DERIVADOS DE ÁCIDO LÁCTICO CON Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR

sólido. En la fase líquida se encuentran los productos de la reacción y el naftaleno empleado como patrón interno.

La conversión de celulosa se calcula mediante un análisis termogravimétrico en el cual se comparan los porcentajes de pérdida de dos muestras. La primera es una mezcla de celulosa y catalizador en la misma proporción que la empleada en la reacción, sin embargo a esta muestra no se le añade naftaleno, ya que es soluble en metanol y por lo tanto no se encuentra en el sólido residual al finalizar la síntesis. La segunda muestra es el sólido residual obtenido al finalizar una síntesis. Comparando las diferencias en la pérdida de peso de ambas muestras se puede obtener la conversión de celulosa. Estas medidas se han llevado a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e. La muestra a analizar se deposita en un crisol de alúmina de 70 µL y se calienta con una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar los 850 °C.

La conversión se calcula mediante la expresión siguiente:

$$Conv = \frac{m_o - m_i}{m_o} \text{ (Ec. 1)}$$

siendo m_i el porcentaje de pérdida de masa en el sólido obtenido después de la reacción y m_o el porcentaje de pérdida de masa de una mezcla de catalizador y celulosa (con la misma proporción que se pone al iniciar la reacción). Aunque en el sólido tras la reacción quedan algunos productos adsorbidos, como se ha explicado anteriormente, para este cálculo se ha considerado que la masa de esos productos es despreciable frente a la masa de celulosa.

Para la determinación del rendimiento a los distintos productos de reacción se analiza el producto líquido en un cromatógrafo de gases con detector de espectrómetro de masas (GC-MS) Agilent modelo 6850 GC equipado con una columna capilar HP-5MS (30 m x 0,250 mm x 0,25 µm). El detector es un Agilent 5975C MSD. Para el cálculo del rendimiento se tiene en cuenta la relación estequiométrica entre los átomos de carbono en la celulosa y en cada producto.

El método empleado ya había sido empleado previamente en este grupo de investigación y consiste en un flujo de 1 ml (a presión y temperatura estándar) de He, el cual se emplea como gas portador de la muestra, modo Split con un ratio de 1:100 y con una temperatura del inyector de 250°C. El programa comienza con una temperatura inicial de 40 °C, manteniéndola durante cuatro minutos. Seguidamente comienza una rampa de 20 °C/min durante 8 minutos hasta alcanzar 200 °C

El rendimiento de cada producto se calcula dividiendo la concentración de cada producto i ($[i]$) por los moles iniciales de celulosa ($[C]$), y teniendo en cuenta la relación estequiométrica de la reacción (rel), considerando el número de carbonos en la celulosa y en cada producto, según la ecuación siguiente:

$$R_{to} = \frac{[i]}{[C]} * r_{ref} \text{ (Ec. 2)}$$

Para evitar errores debidos a cambios en el volumen durante el proceso se utiliza el naftaleno como patrón interno. Esto se hace para tener una concentración de referencia conocida. El método del patrón interno esta explicado con más detalle en el Anexo I.

Por otra parte, como la glucosa y la sacarosa no pueden ser analizadas por cromatografía de gases porque a las temperaturas de trabajo se produce su descomposición, el rendimiento a estos productos se determina mediante un análisis por espectroscopia UV-visible. Este análisis se ha realizado en un equipo JASCO modelo V-670 equipado con lámparas de deuterio y wolframio. Se ha medido la absorbancia a 340 nm, que es la longitud de onda característica del NADPH. Mediante este análisis se determina el número de moles producidos de glucosa y fructosa, siguiendo el procedimiento descrito en el Anexo I.

El metanol en el interior del autoclave se evapora, debido a que la temperatura es mayor de 64,7 °C por lo que es necesario calcular la presión que hay en el interior del autoclave y conocer si la reacción se lleva a cabo en fase líquida o gaseosa. El límite de presión del autoclave de acuerdo a las especificaciones del fabricante es 12,5 MPa. El desarrollo matemático de estos cálculos se encuentra en el Anexo II.

Las condiciones en el interior de los autoclaves son las se que aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones dentro de un autoclave.

Temperatura (° C)	Vol. evaporado (mL)	Vol. Líquido (mL)	Porcentaje de líquido evaporado (%)	Presión (MPa)
160	0,58	9,53	5,73	1,72
180	0,84	9,26	8,33	2,62
200	1,21	8,9	11,96	3,93
220	1,71	8,4	16,91	5,79

De acuerdo a los datos de la Tabla 2 la reacción tiene lugar en fase líquida a cualquiera de las temperaturas a las que se trabaja en este TFG y los valores de presión en el interior de los autoclaves son muy inferiores a los marcados por el fabricante, por lo que estos autoclaves son adecuados para este tipo de experimentos.

3 Resultados

3.1 Caracterización del Sn-MCM-41

Seguidamente se detallan y explican los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización del catalizador Sn-MCM-41.

3.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.

En la Figura 4 se representan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a una muestra de Sn-MCM-41. Las isothermas obtenidas corresponden al tipo I, según la clasificación de la IUPAC, que son características de un material microporoso. Aunque el MCM-41 es un material mesoporoso, la adición de estaño provoca una disminución en el tamaño de los poros.

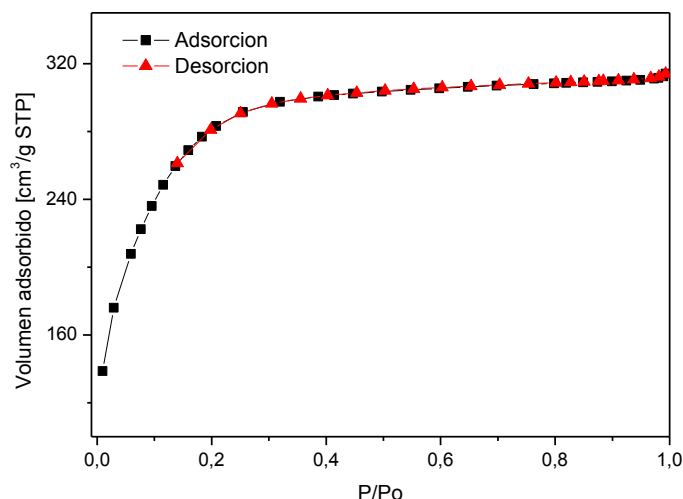


Figura 10. Isothermas de adsorción y desorción del catalizador Sn-MCM-41

La superficie BET medida fue de 722,4 m²/g con un diámetro de poro de 1,95 nm. Estos valores son algo inferiores a los encontrados en la bibliografía [1, 3, 10, 11, 12].

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

El difractograma de rayos X representado en la Figura 5 se corresponde con un difractograma típico de MCM-41.

En el difractograma se pueden observar tres picos, a 2,2°, 4° y 6°, que indica un ordenamiento hexagonal de los canales silíceos del material [1,4]. Además, no aparecen picos de difracción en ángulos mayores de 6° lo que indica que las paredes del material están formadas por material amorfo, siendo el tamaño de la unidad de celda de 4,28 nm. Este valor es semejante al dado por otros autores [1, 31, 32].

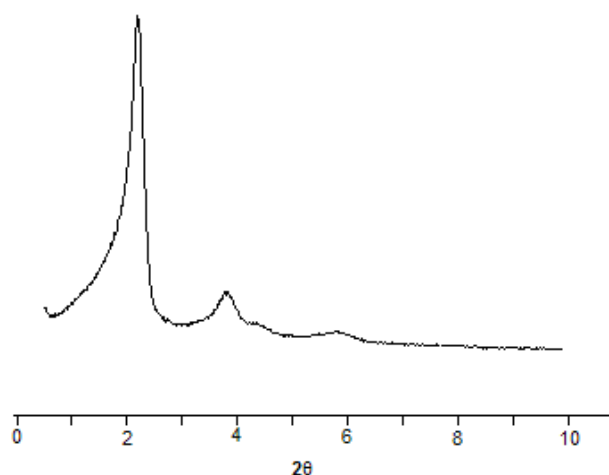


Figura 11. Difractograma de rayos X de una muestra de Sn-MCM-41.

3.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se ha realizado para comprobar que el proceso de calcinación ha sido adecuado y no ha quedado nada de surfactante en el interior de los poros del Sn-MCM-41. En la Figura 6 se presentan dos curvas de variación de peso con la temperatura, la curva de color negro corresponde con el material sin calcinar y la de color rojo es la del catalizador después de la calcinación a 650 °C durante 8 horas.

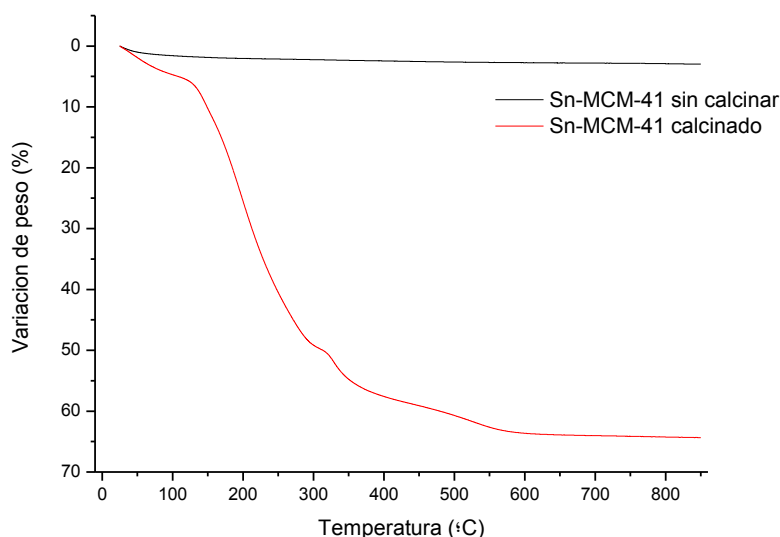


Figura 12. TGA de las dos muestras.

La pérdida de masa en el Sn-MCM-41 sin calcinar es de aproximadamente un 40%. Este porcentaje corresponde al surfactante perdido durante la activación. La curva del material calcinado presenta una pérdida de

peso mínima, lo que indica que la calcinación se ha llevado a cabo adecuadamente.

3.1.4 Fluorescencia de rayos X (XRF)

El análisis por fluorescencia de rayos X se ha realizado para medir la relación atómica entre el silicio y el estaño. Se hicieron cuatro ensayos a una muestra de Sn-MCM-41. Los resultados de los mismos se encuentran en la Tabla 5.

Tabla 2. Resultados XRF

Nº de ensayo	% de Si (peso)	% de Sn (peso)	Si/Sn (ratio atómico)
1	43,8	4,52	41,0
2	44,0	4,32	43,0
3	44,1	4,08	45,7
4	44,3	3,90	48,0

La relación atómica media es de 45, con una desviación estándar de 3,1 para cuatro muestras. La relación atómica nominal del Sn-MCM-41 calculada por los pesos de silicio y estaño en el gel de síntesis es de 75. La menor relación obtenida indica que el estaño se ha incorporado al catalizador en gran cantidad.

3.2 Ensayos catalíticos

En los siguientes apartados se explican los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos realizados.

En la Tabla 3, se encuentran todas las reacciones realizadas con los rendimientos correspondientes.

Tabla 3. Ensayos catalíticos realizados, condiciones y resultados.

Ensayo	t (h)	T (° C)	Rto LM (%)	Rto PADA (%)	Rto TMP (%)	Rto F (%)	Rto G (%)
1	20	160	1,7	-	-		
2	24	200	4,17	-	-		
3	48	180	2,63	-	-		
4	48	200	5,75	0,12	0,1		
5	48	220	9,52	0,42	0,12	<0,45	<0,44
6	72	180	2,96	-	-		
7	72	200	3,4	0,09	0,09		
8	72	220	6,32	0,26	0,09	<0,31	<0,31
Blanco	48	220	2,28	1,11	-	<0,36	<0,31

LM: lactato de metilo, PADA: aldehído pirúvico dimetil acetal, TMP: tetra metoxil propano, F: fructosa, G: glucosa.

Los valores representados por el símbolo – indican que las concentraciones de estos productos están por debajo del límite de detección del equipo.

En el caso de la fructosa y la glucosa, únicamente se analizaron los ensayos 5, 7 y blanco. Los valores obtenidos están por debajo del límite de detección del método.

Inicialmente se realizó el experimento 1, a 160 °C y 20 horas, ya que eran las condiciones que empleaban Murillo y cols. ^[1], pero como el rendimiento fue muy bajo (1,70 %) se realizaron una serie de experimentos variando la temperatura (de 180 a 200 °C) y el tiempo de reacción (de 24 a 72 h).

En la figura 13 se representa el rendimiento a lactato de metilo en función de la temperatura de trabajo.

CONVERSIÓN DE CELULOSA A DERIVADOS DE ÁCIDO LÁCTICO CON Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR

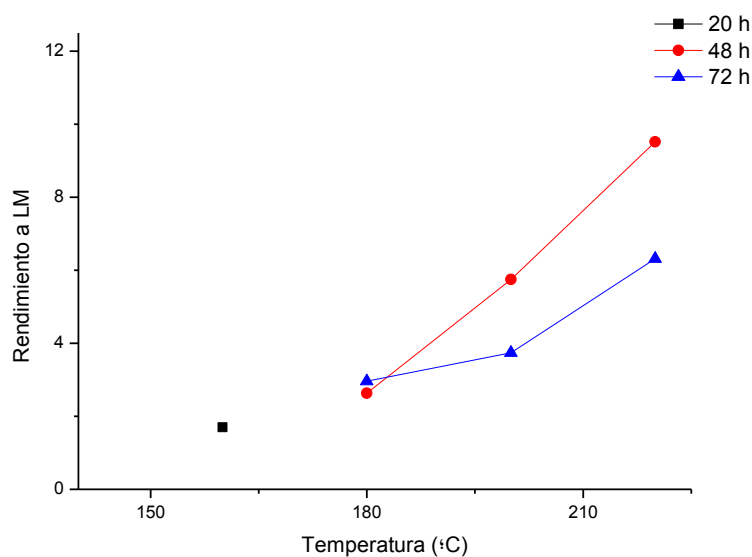


Figura 13. Rendimiento a lactato de metilo frente a la temperatura.

Se observa que al aumentar la temperatura se incrementa el rendimiento a lactato de metilo, siendo 220 °C la temperatura a la que se alcanzan los rendimientos más altos para varios tiempos de reacción. No se pudo aumentar más la temperatura porque ya se llegó prácticamente a la temperatura máxima que aguantaban los autoclaves (230°C).

En cuanto a la influencia del tiempo de reacción (ver Figura 14), a temperaturas bajas se obtiene más rendimiento si se aumenta el tiempo de reacción, pero a partir de 200 °C el rendimiento disminuye con el tiempo.

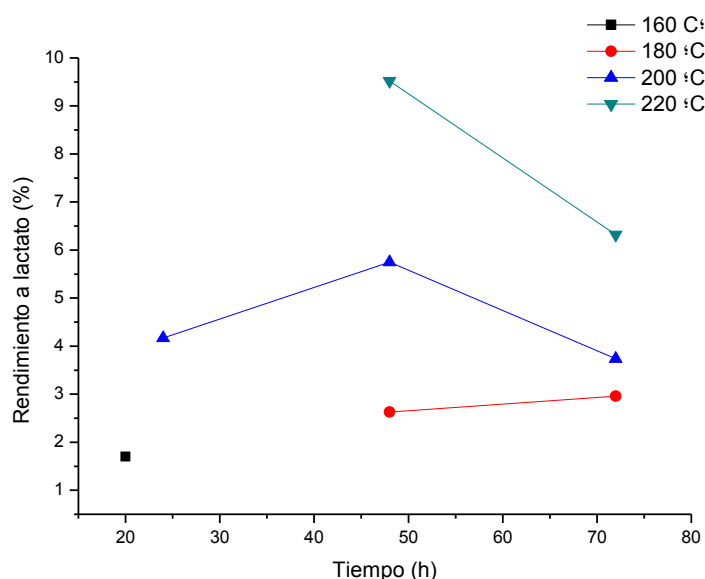


Figura 14. Rendimiento a lactato de metilo frente al tiempo de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las mejores condiciones de reacción son 48 horas y 220 °C. La disminución de rendimiento que se

produce a las 72 horas de reacción puede ser debida a que el lactato de metilo se descomponga o reaccione con otros productos, sin embargo no se han observado variaciones significativas en el rendimiento de los otros productos detectados. La reacción puede producir otro tipo de compuestos que no son detectados por el cromatógrafo de gases.

Los rendimientos a glucosa y fructosa (ver Tabla 3) son prácticamente nulos, lo cual indica que toda la celulosa hidrolizada reacciona para dar otros productos, por tanto la alcoholólisis de celulosa es la etapa limitante del proceso.

Para comprobar la influencia del catalizador en el proceso de alcoholólisis se llevó a cabo un experimento sin catalizador (blanco) a las mejores condiciones de reacción (220 °C y 48 h). En este ensayo se obtuvo un rendimiento de 2,28 % a lactato de metilo, lo que permite concluir que el catalizador influye en la alcoholólisis de la celulosa. Además, en este ensayo se ha obtenido un 1,11 % de rendimiento a PADA, muy superior al rendimiento registrado en los experimentos con catalizador, lo cual es prueba de que el catalizador aumenta la selectividad hacia la producción de lactato de metilo.

Por otra parte, en el trabajo de Murillo y cols.^[1], con el mismo catalizador y glucosa como reactante, con una cantidad de reactivo similar ($1,26 \cdot 10^{-3}$ moles de celulosa y $1,25 \cdot 10^{-3}$ moles de glucosa), obtenían un rendimiento a lactato de metilo 42,7, con una conversión de glucosa del 100 % lo que apoya también la hipótesis de que la etapa limitante de esta reacción es la alcoholólisis.

Para estudiar la reacción de hidrólisis de la celulosa se determinó la conversión de la misma en el ensayo 5, por ser la que presentó un mayor rendimiento a lactato de metilo.

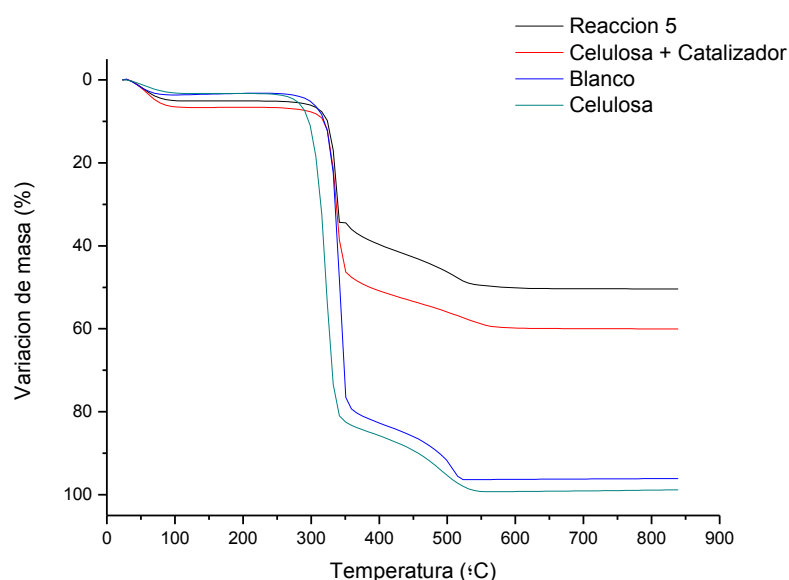


Figura 15. Curvas de análisis termogravimétricos del sólido tras la reacción.

La curva correspondiente a celulosa indica que la descomposición de la misma comienza a unos 320 °C, que coincide con la pérdida pronunciada de

peso en los otros casos. En la curva del sólido tras la reacción 5 se ha producido una pérdida de peso del 50,39 % (el resto es el catalizador, que es inorgánico), mientras que en la curva con los sólidos tal y como se introducen al reactor hay una pérdida de peso de 60,05 %. Con estos datos se puede determinar que la conversión de la reacción ha sido de un 16,1 %. Esto denota que la alcohólisis de la celulosa es muy lenta y es lo que limita la producción del lactato de metilo.

Por último, si nos fijamos en la curva del sólido recuperado tras el ensayo en blanco, se observa que registra una pérdida de peso ligeramente menor a la de la celulosa pura, la diferencia se debe a compuestos adsorbidos que se descomponen a mayor temperatura. En este caso no se ha podido hallar la conversión de celulosa ya que no había presente un sólido inerte que hiciera de referencia.

4 Conclusiones

Este TFG se ha centrado en la posibilidad de desarrollar una nueva forma de producir lactato de metilo empleando celulosa como punto de partida y Sn-MCM-41 como catalizador de la reacción. Los resultados descritos anteriormente se resumen en una serie de conclusiones detalladas a continuación:

- 1- Se ha sintetizado satisfactoriamente el catalizador Sn-MCM-41, tal como evidencias las técnicas de caracterización utilizadas (tanto el XRD como la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno).
- 2- Las condiciones optimas para llevar a cabo la reacción fueron de 220 °C y 48 horas, no pudiendo aumentar más el tiempo de reacción porque se registraba una disminución en el rendimiento a lactato de metilo.
- 3- La etapa limitante de este proceso es la hidrólisis de la celulosa, lo que se ha comprobado tanto por el análisis de glucosa y fructosa como por el cálculo de la conversión de celulosa en la reacción.
- 4- El análisis de los productos muestra que la reacción es muy selectiva hacia el lactato de metilo.

Se ha comprobado que es posible obtener lactato de metilo por reacción catalítica de la celulosa usando Sn-MCM-41 como catalizador, aunque los rendimientos son muy inferiores a los obtenidos en la conversión catalítica de glucosa, incluso trabajando a mayores temperaturas. De cara a posibles experimentos futuros se podría ser añadir un ácido a la disolución o emplear un catalizador más ácido para favorecer la hidrólisis de la celulosa, que es la etapa limitante de este proceso.

5 Bibliografía

1. B. Murillo, A. Sánchez, V. Sebastián, C. Casado-Coterillo, O. de la Iglesia, M^a. P. López Ram de Viu and C. Téllez, J. Coronas, *Conversion of glucose to lactic acid derivatives with mesoporous Sn-MCM-41 and microporous titanosilicates* J Chem Technol Biotechnol, 2014; **89**: p. 1344–1350.
2. B. Murillo, B. Zornoza, O. de la Iglesia, C. Téllez and J. Coronas, *Chemocatalysis of sugars to produce lactic acid derivatives on zeolitic imidazolate frameworks* Journal of Catálisis, 2016; **334**: p. 60–67.
3. J.Weitkamp, Zeolites and catalysis Solid State Ionics, 2000; **131**: p. 175-188.
4. Feng Huan Lv, Rui Bi, Yu Hang Liu, Wen Sheng Li, Xiao Ping Zhou, *The synthesis of methyl lactate and other methyl oxygenates from cellulose* Catalysis Communications, 2014; **49**: p. 78–81.
5. Lei Hu, Lu Lin, Zhen Wu, Shouyong Zhou, Shijie Liu, *Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts* Applied Catalysis B: Environmental, 2015; **174–175**: p. 225–243.
6. M. Spangsberg, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalyst* Science, 2010; **328-602**
7. M. Spangsberg, S. Saravanamurugan, E. Taarnig, *Conversion of Sugar to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts* SCIENCE, 2010; 328: p. 602-605.
8. C. M. Osmundsen, M. Spangsberg, S. Dahl, E. Taarning, *Tin Containing silicates: Structure-activity relations* Proceedings of the Royal Society A, 2012; **468**: p. 2000-2016.
9. T. Ennaert, W. Schutyser, J. Dijkmans, M. Dusselier, B.F. Sels, *Conversion of Biomasa to Chemicals: The Catalytic Role of Zeolites*.
10. L. Li, X. Collard, A. Bertrand, B. F. Sels, P. P. Pescarmona, C. Aprile, *Extra-small porous Sn-silicate nanoparticles as catalyst for the síntesis of lactates* Science, 2014; **314**: p. 56-65.
11. R. Y. Abrokwa, V. G. Deshmane, D. Kuila, *Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016; **425**: p. 10-20.

12. J. W. Harris, M. J. Cordon, J. R. Di Dorio, J. C. Vega-Vila, F. H. Ribeiro, R. Gounder, *Titration and quantification of open and closed Lewis acid sites in Sn-Beta zeolites that catalyze glucosa isomerization*. Journal of Catalysis, 2016; **335**: p. 141-154.
13. M. S. Lopes, A. L. Jardín, R. M. Filho, *Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications*, Procedia Engineering, 2012; **42**: p. 1402 – 1413.
14. S. K. Sing, S. U. Ahmed, Pandey, A, *Metabolic engineering approaches for lactic acid production*, Process Biochemistry, 2005; **41**: p. 991–1000.
15. D. Garlotta, *A literature review of poly (lactic acid)"*. Journal of Polymers and the Environment, 2001; **9**: p. 63-84.
16. L. T. Lim, R. Auras, M. Rubino, *Processing technologies for poly(lactic acid)*, Progress in Polymer Science, 2010; **33**: p. 820–852.
17. R. Datta, *Technological and economic potential of polilactic acid and lactic acid derivatives*, FEMS, 1995; **16**: p. 221-231.
18. A. J. R. Lasprilla, G. A. R. Martinez, B. H. L. L. Jardín, R. M. Filho, *Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review*, Biotechnology Advances, 2012; **30**: p. 321–328.
19. M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. E. Desobry, *Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies*, Comprehensive reviews, 2010; **9**: p. 552-571.
20. F. A. C. Martinez, Balciunas, E. M. Balciunas, J. M. Salgado, J. M. D. Gonzalez, A. Converte, R. P. d. S. Oliveira, *Lactic acid properties, applications and production: A review*, Trends in Food Science & Technology, 2013; **30**: p. 70-83.
21. Y.-J. Wee; Kim, J.-N. Kim, H.-W. Ryu, *Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications*, Food Technol. Biotechnol, 2006; **44**: p. 163–172.
22. H. G. Joglekar, I. Rahman, S. Babu, B. D. Kulkarni, A. Joshi, *Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid*, Separation and Purification Technology, 2006; **52**: p. 1-17.
23. S. Lima, A. S. Dias, Z. Lin, P. Brandao, P. F. Pillinger, J. Rocha, V. Calvino-Casilda, A. A. Valente, *Isomerization of D-glucose to D-fructose over metallosilicate solid bases*, Applied Catalysis, 2007; **339**: p. 21–27.
24. H. Kishida, F. Jin, X. Yan, T. Moriya, H. Enomoto, *Formation of lactic acid from glycolaldehyde by alkaline hydrothermal reaction*, Carbohydrate Research, 2006; **341**: p. 2619–2623.

25. M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Four-carbon model compounds for the reactions of sugars in water at high temperatures*, Carbohydrate Research, 1990; **199**: p. 111-115.
26. M. Bicker, S. Endres, L. Ott, H. Vogel, *Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production*, Journal of Molecular Catalysis, 2005; **239**: p. 151–157.
27. C. Perego, A. Bosetti, *Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials*, 2011; **144**: p. 28–39.
28. Y. Hayashi, Y. Sasaki, *Tin-catalyzed conversion of trioses to alkyl lactates in alcohol solution*, Chem. Commun., 2005; p. 2716–2718.
29. E. Taarning, S. Saravanamurugan, M. S. Holm, J. Xiong, Christensen, R. M. W. H. Christensen, *Zeolite-Catalyzed Isomerization of Triose Sugars*, ChemSusChem: 2009; **2**: p. 625-627.
30. R. M. West, M. S. Hla, S. Saravanamurugan, J. X. Beversdorf, E. Taarning, C. H. Christensen, *Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars*. Journal of Catalysis 2010; **269**: p. 122–130.
31. L. Li, C. Stroobants, K. Lin, P. A. Jacobs, B. F.; P. Sels, *Selective conversion of trioses to lactates over Lewis acid heterogeneous catalysts*, Green Chemistry, 2011; **13**: p. 1175-1181.
32. C. M. Osmundsen, M. S. Hla, S. Dahl, E. Taarning, *Tin-containing silicates: structure-activity relations*, Proceedings of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2012; **468**: p. 2000-2016.
33. C. M. Lew, N. Rajabbeigi, M. Tsapatsis, *Tin-containing zeolite for the isomerization of cellulosic sugars*, Microporous and Mesoporous Materials, 2012; **153**: p. 55-58.
34. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*, Journal of American Chemistry Society, 1992; **114**: p. 10834-10843.

6 Anexo I. Análisis de los productos y calibrado

6.1 Calibrado

En este apartado se describe de qué manera se ha llevado a cabo el calibrado necesario para calcular los rendimientos de la celulosa a los productos esperados durante la síntesis de celulosa a lactato de metilo.

Para realizar el calibrado primero se preparó una muestra madre tal y como viene especificado en la Tabla 4.

Tabla 4. Preparación de la muestra madre.

Compuesto	Masa teorica total (mg)	Masa real total (mg)
MG	74,68	77,2
ML	1858,73	1851,5
PADA	654,52	655,3
TMP	53,9	55,8
MeOH	80000	80000

Posteriormente y para representar distintas concentraciones de cada compuesto mezclan diversos volúmenes de la muestra madre y de metanol, tal y como se indica en la Tabla 5.

Tabla 5. Preparación de cada muestra a calibrar.

Muestra	Madre añadido (g)	MeOH añadido (g)
1	1	7,05
2	2	6,06
3	3	5,0959
4	4	4,1279
5	5	3,1598
6	7	1,2238
7	8,2642	0

Tras esto se añaden a cada muestra 30 mg de naftaleno.

Con los resultados obtenidos fue posible obtener las rectas de calibrado correspondientes a los distintos compuestos buscados. Estas rectas fueron elaboradas empleando el cociente entre la concentración de un compuesto y la concentración de naftaleno (eje Y) y el cociente entre las áreas del compuesto y naftaleno obtenidas en el cromatógrafo (eje X).

Durante la síntesis se obtienen tres productos, que son el metil lactato (ML), el aldehído pirúvico dimetil acetal (PADA) y el tetra metoxil propano (TMP). Para poder calcular sus concentraciones se empleó el método del patrón interno.

Este método consiste en añadir a la muestra que se desea analizar un compuesto fácilmente identificable durante el análisis y que sea inerte en el medio reaccionante. Debido a que las áreas obtenidas en el cromatógrafo de gases son proporcionales a la concentración de cada compuesto, es posible establecer una relación entre el área del patrón interno y la del compuesto del que se desea conocer la concentración.

En este calibrado se emplean distintas disoluciones con la misma concentración de patrón interno y cantidades variables de analito. De esta forma se obtiene una serie de áreas para cada analito en función de su concentración para obtener una recta de calibrado.

6.1.1 Lactato de metilo

La recta de calibrado del lactato de metilo se realizó con siete puntos de concentraciones conocidas representados en la Tabla 17.

Tabla 6. Calibrado ML.

Muestra	Concentración real (mmol/l)	Área ML (A)	Área Naft (An)	A/An
1	20,83	322.911,00	1.499.627,00	0,22
2	41,77	403.511,00	877.929,00	0,46
3	62,63	1.012.666,50	1.414.951,50	0,72
4	83,50	1.019.235,50	1.147.525,50	0,89
5	104,38	862.942,00	755.633,50	1,14
6	146,12	1.940.963,00	1.168.279,50	1,66
7	172,51	1.502.012,00	746.394,50	2,01

A partir de estas relaciones de áreas se obtiene la recta del calibrado del lactato de metilo, representada en la Figura 16.

CONVERSIÓN DE CELULOSA A DERIVADOS DE ÁCIDO LÁCTICO CON Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR

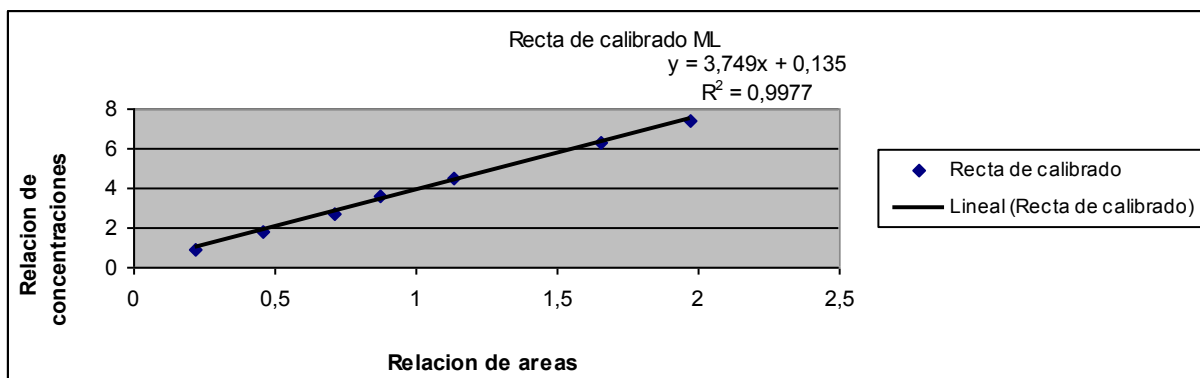


Figura 16. Recta de calibrado de lactato de metilo.

6.1.2 PADA

En la Tabla 8 se encuentran los puntos empleados para obtener las rectas de calibrado del PADA.

Tabla 7. Calibrado PADA

Muestra	Concentración real (mmol/l)	Área PADA (A)	Área Naft (An)	A/An
1	6,430	161.399,50	1.499.627,00	0,1076
2	12,895	186.199,00	877.929,00	0,2121
3	19,333	454.031,50	1.414.951,50	0,3209
4	25,778	454.862,00	1.147.525,50	0,3964
5	32,222	379.218,50	755.633,50	0,5019
6	45,110	832.140,00	1.168.279,50	0,7123
7	53,257	633.708,50	746.394,50	0,849

A partir de estas relaciones de áreas se obtiene la recta del calibrado del PADA, representada en la Figura 17.

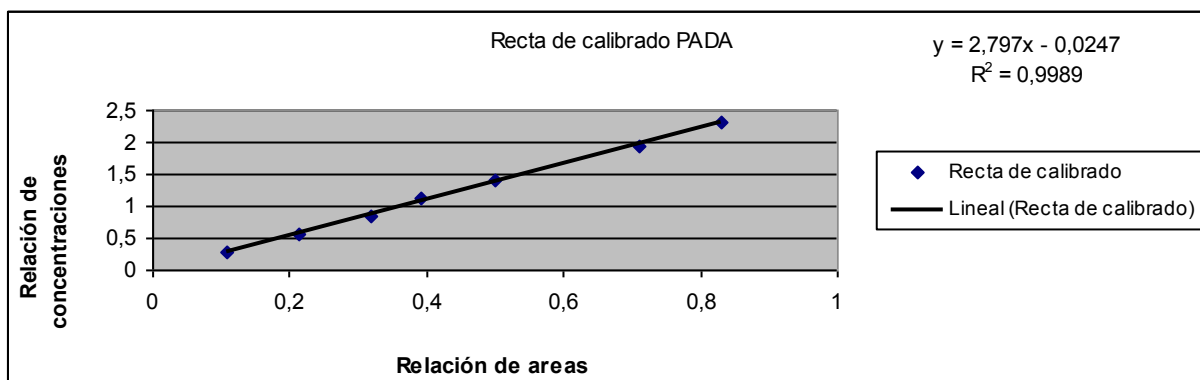


Figura 17. Recta de calibrado del PADA.

6.1.3 TMP

En la Tabla 9 se encuentran los puntos empleados para obtener las rectas de calibrado del TMP.

Tabla 8. Calibrado TMP

Muestra	Concentración real (mmol/l)	Área TMP (A)	Área Naft (An)	A/An
1	0,402	26.918,50	1.499.627,00	0,018
2	0,806	30.106,00	877.929,00	0,0343
3	1,209	63.566,00	1.414.951,50	0,0449
4	1,612	83.938,00	1.147.525,50	0,0731
5	2,015	67.042,00	755.633,50	0,0887
6	2,820	166.507,50	1.168.279,50	0,1425
7	3,330	122.369,50	746.394,50	0,1639

A partir de estas relaciones de áreas se obtiene la recta del calibrado del TMP, representada en la Figura 18.

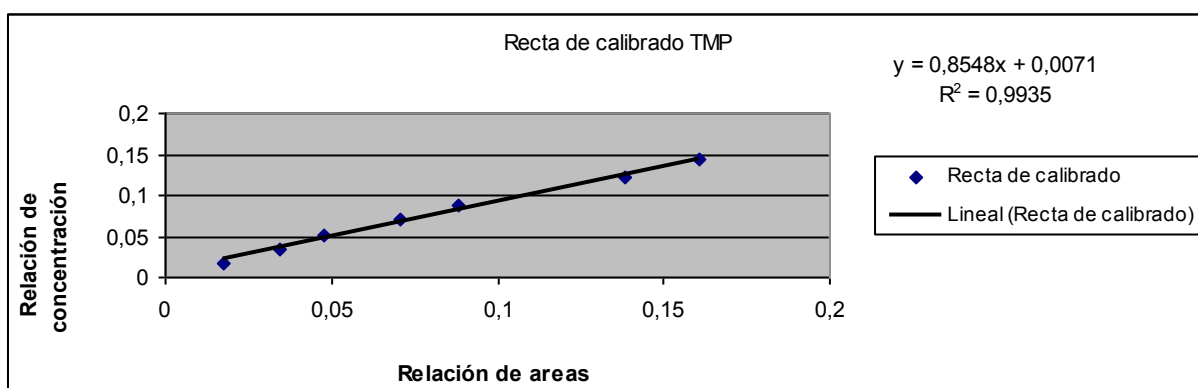


Figura 18. Recta de calibrado del TMP.

6.2 Análisis por espectroscopia ultravioleta-visible

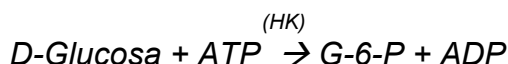
Esta técnica consiste en hacer pasar a través de una muestra líquida una radiación electromagnética en las regiones visible y ultravioleta (380 nm – 780 nm).

Cuando esta radiación pasa a través de la muestra se provoca la excitación de los electrones de valencia, por lo que cada muestra absorbe a unas longitudes de onda características que dependen del tipo de enlaces presentes. Esta radiación absorbida es registrada por el equipo y se puede determinar la concentración del analito dentro de la muestra.

CONVERSIÓN DE CELULOSA A DERIVADOS DE ÁCIDO LÁCTICO CON Sn-MCM-41 COMO CATALIZADOR

En este TFG se ha usado esta técnica con el fin de determinar la concentración de glucosa y fructosa en los productos de reacción. Para este análisis se utiliza un kit enzimático que contiene NADP⁺, que en las condiciones adecuadas se transforma a NADPH, de forma que la concentración de este compuesto es equivalente a la concentración de glucosa y fructosa en la muestra.

En el caso de la glucosa, a pH 7,6, la hexoquinasa (HK) cataliza la fosforilación de la D-glucosa por el adenosín-5-trifosfato (ATP) a glucosa-6-fosfato (G-6-P) con la formación simultánea de adenosín-5-difosfato (ADP).

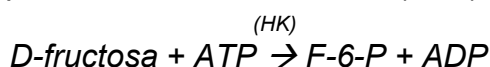


El G-6-P es oxidado en presencia de la enzima glucosa-6-fosfato deshidrogenada (G6P-DH) por la nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADP⁺) a glucosa-6-fosfato con la formación de nicotinamida adenina dinucleotido fosfato reducida (NADPH)

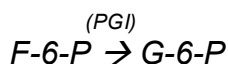


La cantidad de NADPH formada en esta reacción es igual a la cantidad de D-glucosa.

La hexoquinasa también cataliza la fosforilación de la D-fructosa a fructosa-6-fosfato (F-6-P) por el adenosín-5-trifosfato (ATP)



El F-6-P es seguidamente convertido a G-6-P por la fosfoglucosa isomerasa (PGI)



El G-6-P reacciona con el NADPH⁺ formando glucosa-6-fosfato y NADPH, lo cual lleva a una mayor absorbancia, que es estequiométrica con la cantidad de D-fructosa inicial.

6.3 Reacciones realizadas

En la Tabla 6 se muestran las reacciones realizadas.

Tabla 9. Reacciones realizadas.

Reacciones	Cantidad de reactivos			
	Naftaleno (mg)	MeOH (g)	Celulosa (mg)	Catalizador (mg)
1	35	8	202,6	168,3
2	34	8	205	164,6
3	33,4	8,02	202,6	158,6
4	35	8	202,6	161,7
5	35	8	202,6	167,2
6	34,5	8	202,9	161,5
7	31	8	205	162,3
8	32	8	208	163,8
Blanco	34	8	205	

7 Anexo II. Condiciones en el interior del autoclave

El volumen de los autoclaves es V_o (mL), mientras que el volumen ocupado tanto por el metanol como por los reactivos y el catalizador es V_r (mL). La diferencia entre ambos volúmenes es el volumen libre en el autoclave, V_f (mL).

$$V_f = V_o - V_r \text{ (Ec. 3)}$$

A continuación se calcula la cantidad de metanol en moles que se evapora. Para ello se emplea la ecuación de los gases ideales, en la cual P es la presión de vapor del metanol a la temperatura de operación en atmósferas, V es el volumen libre del autoclave (el cual se obtiene de la ecuación 1) en litros, R es la constante universal de los gases ideales (0,082 (atm·L)/(mol·K)), T es la temperatura del autoclave en Kelvin y n son los moles de metanol que se evaporan.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ (Ec. 4)}$$

Multiplicando los moles evaporados (n) (moles) por el peso molecular del metanol (P_m) (g/mol), se obtiene la masa de metanol evaporada (m) (g).

$$m = n \cdot P_m \text{ (Ec. 5)}$$

Seguidamente se divide el valor de m obtenido en la (Ec. 5) por la densidad del metanol (ρ) (g/mL) para obtener el volumen evaporado V_e (mL).

$$V_e = m/\rho \text{ (Ec. 6)}$$

A partir de este valor, y conociendo el volumen inicial líquido, es posible obtener tanto el porcentaje de líquido evaporado como la cantidad de líquido restante.